

Docket No.: 43888-310

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of : Customer Number: 20277
:
Takayuki NAKAMOTO, et al. : Confirmation Number:
:
Serial No.: : Group Art Unit:
:
Filed: April 02, 2004 : Examiner:
:

For: NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND NON-AQUEOUS
ELECTROLYTE RECHARGEABLE BATTERY USING THE SAME

**CLAIM OF PRIORITY AND
TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT**

Mail Stop Patent Application
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

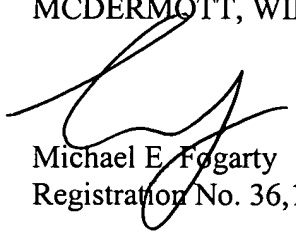
In accordance with the provisions of 35 U.S.C. 119, Applicants hereby claim the priority of:

Japanese Patent Application No. 2003-099523, filed April 2, 2003

A Certified copy is submitted herewith.

Respectfully submitted,

MCDERMOTT, WILL & EMERY


Michael E. Fogarty
Registration No. 36,139

600 13th Street, N.W.
Washington, DC 20005-3096
(202) 756-8000 MEF:prg
Facsimile: (202) 756-8087
Date: April 2, 2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

43888-310
Nakamoto et al.
April 2, 2004
McDermott, Will & Emery

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 4月 2日

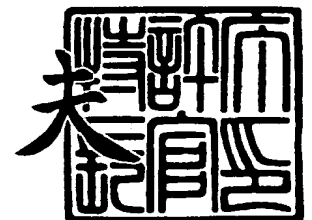
出願番号
Application Number: 特願2003-099523
[ST. 10/C]: [JP 2003-099523]

出願人
Applicant(s): 松下電器産業株式会社

2004年 1月14日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3111538

【書類名】 特許願

【整理番号】 2037150011

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

 【氏名】 中本 貴之

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

 【氏名】 美藤 靖彦

【特許出願人】

 【識別番号】 000005821

 【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100072431

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 石井 和郎

【選任した代理人】

 【識別番号】 100117972

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 河崎 眞一

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 066936

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0114078

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 負極活物質およびそれを用いた非水電解質二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムの吸蔵・放出が可能な負極活物質であって、

Si、Sn、Siを含む合金、およびSnを含む合金よりなる群より選択される少なくとも一種で構成された内層と、前記内層上に形成された酸化ケイ素または酸化スズからなる厚さ0.2～1000nmの表面層とを有することを特徴とする非水電解質二次電池用負極活物質。

【請求項2】 前記合金が、SiまたはSnと、Ti、Co、Ni、Cu、Mg、Zr、V、Mo、W、MnおよびFeよりなる群から選択される少なくとも一種の元素とからなることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池用負極活物質。

【請求項3】 前記合金が、少なくともSi相またはSn相と、SiまたはSn、ならびにTi、Co、Ni、Cu、Mg、Zr、V、Mo、W、MnおよびFeよりなる群から選択される少なくとも一種の元素を含む合金相とからなることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池用負極活物質。

【請求項4】 薄膜状または粉末状であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極活物質。

【請求項5】 非晶質Si相を含むことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極活物質。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載の負極活物質を用いた非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水電解質二次電池用負極活物質に関し、さらに詳しくは、高い電気容量を有し、サイクル寿命特性および高温保存特性に優れた非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、移動体通信機器、携帯電子機器などの主電源として、ニッケル・カドミウム蓄電池、ニッケル・水素蓄電池等のアルカリ蓄電池に比べて起電力が大きく、エネルギー密度が高いリチウム金属や黒鉛粉末を負極材料とするリチウム二次電池が汎用されている。

【0003】

しかし、リチウム金属をリチウム二次電池の負極材料として用いた場合には、充電時に負極においてデンドライトが析出する。このデンドライトが、充放電の繰り返しにともない成長し、セパレータを貫通することにより、内部短絡を引き起こす可能性がある。このため、電池寿命が短いという欠点がある。

また、黒鉛粉末をリチウム二次電池の負極材料として用いた場合には、黒鉛粉末の理論容量（ 372 mA h/g ）がリチウム金属単体の理論容量の10%程度と小さい。このため、近年における高エネルギー密度化の要請に充分に応えることができないという欠点がある。

【0004】

そこで、近年、新規な負極材料として、理論容量が黒鉛粉末のそれに比べてはるかに大きいケイ素（理論容量： 4199 mA h/g ）やスズ（理論容量： 993 mA h/g ）、またそれらの元素を含む合金が検討されている。

例えば、特許文献1では、 $M_{100-x}Si_x$ （式中、Mは、Ni、Fe、CoまたはMnであり、 x （at%）は、 $x \geq 50$ である。）で表される負極材料が開示されている。

【0005】

また、その製造方法としては、MとSiとを所定のモル比（ $1-X$ ）： X で秤量し、大気中にて高周波溶解により合金溶湯とする。この合金溶湯を単ロール法等で急冷凝固させて $M_{1-x}Si_x$ の合金塊とする。そして、この合金塊をジェットミルにて微粉碎して、負極材料としての合金粉末とする方法が開示されている。

【0006】**【特許文献1】**

特開平10-294112号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、発明者らが検討した結果、上記に示す材料は高容量であるが、サイクル寿命特性は不十分であることが分かった。

特許文献1の実施例3と同様の電池について充放電試験を行った結果、初期の電池容量は約1300mAh/ccと高いことを確認した。しかし、さらに充放電サイクルを繰り返すと、100サイクル後では、その電池容量が1サイクル目の30%にまで減少し、十分なサイクル寿命特性が得られなかった。

【0008】

このようにサイクル寿命特性が不十分であった理由は、以下のように考えられる。

大気中にて高周波溶解して合金溶湯を作製する際、酸素が混入し、合金表面に酸化ケイ素が形成される。酸化ケイ素は電気抵抗が $10^{12}\Omega\cdot m$ （モスクワ冶金出版所「最新酸化物便覧」）と大きい。このため、合金とLiイオンが充放電反応する際、合金表面でのLiイオンの吸蔵・放出がスムーズに行われず、反応抵抗が大きくなりやすい。

【0009】

実際、合金表面をX線光電子分光法（XPS）にて測定した結果、酸化ケイ素の存在が認められた。酸化ケイ素の厚さは約1100nmであった。さらに、100サイクル後の酸化ケイ素の厚さは、約1300nmまで増大していた。この充放電の繰り返しによる酸化ケイ素の厚さの増大の詳細なメカニズムは分かっていない。しかし、恐らく、高い反応抵抗を有する酸化ケイ素が存在するため、合金とLiイオンの電気化学反応以外に、電解液中の酸素原子とケイ素を含む合金との間で副反応が起りやすくなる。このため、酸化ケイ素の厚さは充放電の繰り返しのともない増大したものと推定される。

【0010】

従って、この酸化ケイ素の厚さが増大し、反応抵抗がさらに増大するため、サイクル寿命特性が不十分となると考えられる。

このことから、発明者らが鋭意検討した結果、この問題を解決するためには、

合金表面の酸化ケイ素の厚さを規定することが有効であることが分かった。

【0011】

そこで、本発明は、上記の従来の問題を解決するために、リチウムの吸蔵量が大きく、かつ反応抵抗の小さい非水電解質二次電池用負極活物質を提供することを目的とする。また、この負極活物質を用いることにより、高容量を有し、かつサイクル寿命特性および高温保存特性に優れた非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明の非水電解質二次電池用負極活物質は、リチウムの吸蔵・放出が可能であって、

Si、Sn、Siを含む合金、およびSnを含む合金よりなる群より選択される少なくとも一種で構成された内層と、前記内層上に形成された酸化ケイ素または酸化スズからなる厚さ0.2～1000nmの表面層とを有することを特徴とする。

【0013】

前記合金が、SiまたはSnと、Ti、Co、Ni、Cu、Mg、Zr、V、Mo、W、MnおよびFeよりなる群から選択される少なくとも一種の元素とからなることが好ましい。

前記合金が、少なくともSi相またはSn相と、SiまたはSn、ならびにTi、Co、Ni、Cu、Mg、Zr、V、Mo、W、MnおよびFeよりなる群から選択される少なくとも一種の元素を含む合金相とからなることが好ましい。

【0014】

また、前記負極活物質は、薄膜状または粉末状であることが好ましい。

さらに、前記負極活物質は、非晶質Si相を含むことが好ましい。

また、本発明は、上記の負極活物質を用いた非水電解質二次電池に関する。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明は、リチウムの吸蔵・放出が可能であって、Si、Sn、Siを含む合

金、およびSnを含む合金よりなる群より選択される少なくとも一種で構成された内層と、前記内層上に形成された酸化ケイ素または酸化スズからなる厚さ0.2~1000nmの表面層とを有することを特徴とする非水電解質二次電池用負極活物質に関する。

【0016】

前記酸化ケイ素または酸化スズの厚さが1000nm以下では、反応抵抗は小さく、充放電を繰り返した場合でも反応抵抗の増大が抑制されるため、良好なサイクル寿命特性が得られる。

一方、前記酸化ケイ素または酸化スズの厚さが1000nmを超えると、酸化ケイ素または酸化スズの厚さが厚すぎるため、反応抵抗が高くなり、サイクル寿命特性は不十分となる。

【0017】

ところが、他の電池特性として高温保存特性について詳細に調べたところ、酸化ケイ素または酸化スズの厚さが0.2nm以上では高温保存特性は良好であるが、0.2nm未満の場合は高温保存特性が悪くなることが分かった。高温保存特性が良好であるとは、充電状態の電池を高温下で保存した後において、放電容量が大きいことをいう。

【0018】

詳細なメカニズムは分かっていないが、高温状態では、合金表面と電解液との間の副反応が非常に活性になり、酸化ケイ素または酸化スズはその副反応を防御していると考えられる。そのため、この厚さが薄すぎるまたは存在しないと、その副反応を防御できず、反応抵抗の増大を招き、放電容量が減少しやすく、高温保存特性が悪くなると推定している。

【0019】

したがって、Si、Sn、Siを含む合金、およびSnを含む合金よりなる群より選択される少なくとも一種で構成された内層上に形成された酸化ケイ素または酸化スズの厚さが、0.2~1000nmのとき、良好なサイクル寿命特性かつ高温保存特性が得られる。

【0020】

前記合金が、S i または S n と、T i、C o、N i、C u、M g、Z r、V、M o、W、M n および F e よりなる群から選択される少なくとも一種の元素とからなることが好ましい。このような合金を用いることにより、負極活物質を安定化させ、充放電の繰り返しにともなう負極活物質の微粉化を抑制できる。負極活物質の微粉化が生じると、負極活物質の反応性が低下し、充放電サイクル寿命が短くなりやすい。

【0021】

なお、S i または S n と合金化させる元素の割合が多くなると、得られる合金の容量が減少するので、必要以上に S i または S n と合金化させる元素の割合を多くすることは好ましくない。

【0022】

前記合金が、少なくとも S i 相または S n 相と、S i または S n、ならびに T i、C o、N i、C u、M g、Z r、V、M o、W、M n および F e よりなる群から選択される少なくとも一種の元素を含む合金相とからなることが好ましい。

【0023】

このような合金を用いることにより、充放電サイクルの繰り返しにともなう負極活物質の微粉化を抑制する効果をさらに大きくすることができ、さらなるサイクル寿命特性の向上が期待できる。

【0024】

前記負極活物質は、薄膜状または粉末状のいずれでもよい。

薄膜を作製する方法としては、真空蒸着法、化学的気相成長法（CVD法）、スパッタ法、メッキ法など、薄膜が得られる方法であればいずれの方法を用いてもよい。

【0025】

粉末を作製する方法としては、はじめに合金インゴットを作製し、粉碎して粉末を得る方法、粉末を直接得る方法など、粉末になる方法であればいずれの方法を用いてもよい。例えば、溶解法にて合金インゴットを作製し、スタンプミルやボールミルにて粉碎する方法や、アトマイズ法やメカニカルアロイング法にて粉末を直接得る方法などが挙げられる。他の合金インゴットの作製方法としては、

ロール急冷法、回転電極法などの急冷法が挙げられる。

【0026】

また、前記負極活物質は、非晶質 Si 相を含むことが好ましい。非晶質 Si 相は結晶質 Si 相に比べ、充放電サイクルの繰返しにともなう微粉化を抑制することができるため、サイクル寿命特性が向上する。

なお、非晶質 Si 相とは、広角 X 線回折法により得られた Si の回折パターンにおいて、Si 相の結晶面に帰属する回折角 (2θ) の位置にピークが存在しないものをいう。これに対して、結晶質 Si 相とは、広角 X 線回折法により得られた Si の回折パターンにおいて、Si 相の結晶面に帰属する回折角 (2θ) の位置にピークが存在するものをいう。

【0027】

【実施例】

以下に本発明の実施例を詳しく説明する。また、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0028】

《実施例 1～12、比較例 1～9》

(i) 負極活物質の作製

実施例 1～6、比較例 1～4 では、Si または Sn を含む合金を以下の方法で合成した。各合金の組成を表 1 に示す。

まず、所定の元素を塊状あるいは板状、あるいは粒状のまま任意の比率で混合し、Ar 雰囲気中で高周波溶解法により熔融させた後、Ar 雰囲気中でスタンプミルにて粉碎した。これらの合金を 45 ミクロンメッシュの篩に通すことにより平均粒径 $28\mu\text{m}$ の負極活物質の粒子を得た。

【0029】

上記の得られた合金粉末を、体積比が 0.5 : 99.5 の酸素と Ar の雰囲気中で、 200°C で 1 時間熱処理を行った（実施例 1 および 4）。

また、体積比が 10 : 90 である酸素と Ar の雰囲気中に代えたこと以外は実施例 1 と同様に熱処理を行った（実施例 2 および 5）。

また、得られた合金粉末を、0.5 重量%のふっ酸を含む水溶液中に室温で 5

分間浸漬した後、真空中 60℃で乾燥した（実施例 3 および 6）。

【0030】

また、得られた合金粉末を、大気中で、200℃にて1時間熱処理を行った（比較例 1 および 3）。

また、得られた合金粉末を、ふっ酸濃度 20 重量%および硝酸濃度 20 重量%の混合酸水溶液中に室温で5分間浸漬した後、真空中 60℃で乾燥した（比較例 2 および 4）。

【0031】

また、実施例 7～12 および比較例 5～8 では、Si または Sn 粉末を用いて以下のような処理を行った。

Si または Sn 粉末を、体積比が 0.5 : 99.5 の酸素と Ar の雰囲気中で、200℃で1時間熱処理を行った（実施例 7 および 10）。

また、体積比が 10 : 90 の酸素と Ar の雰囲気に代えたこと以外は実施例 7 と同様に熱処理を行った（実施例 8 および 11）。

また、Si または Sn 粉末を、0.5 重量%のふっ酸を含む水溶液中に室温で5分間浸漬した後、真空中 60℃で乾燥した（実施例 9 および 12）。

【0032】

また、Si または Sn 粉末を、大気中で、200℃にて1時間熱処理を行った（比較例 5 および 7）。

また、Si または Sn 粉末を、ふっ酸濃度 20 重量%および硝酸濃度 20 重量%の混合酸水溶液中に室温で5分間浸漬した後、真空中 60℃で乾燥した（比較例 6 および 8）。

【0033】

(ii) 負極の作製

表 1 に示す上記で得られた実施例 1～12 および比較例 1～8 の負極活物質、ならびに黒鉛（比較例 9）を用いてそれぞれ負極を作製した。

表 1 に示す各負極活物質の粉末と、導電剤としての炭素粉末と、結着剤としての PVdF とを重量比 75 : 20 : 5 の割合で混合し混合物を得た。この混合物を脱水 N-メチルピロリジノンに分散させてスラリーを調製した。このスラリー

を負極集電体としての電解銅箔に塗布し、乾燥した後、圧延して負極を得た。

【0034】

(iii) 正極の作製

正極活物質としてのコバルト酸リチウム (LiCoO_2) 粉末と、導電剤としての炭素粉末と、結着剤としての PVdF (ポリフッ化ビニリデン) とを重量比 85 : 10 : 5 の割合で混合し、混合物を得た。この混合物を脱水 N-メチルピロリジノンに分散させてスラリーを調製した。このスラリーを正極集電体としてのアルミニウム箔に塗布し、乾燥した後、圧延して正極を得た。

【0035】

(iv) 非水電解質二次電池の組み立て

非水電解質二次電池の概略縦断面図を図 1 に示す。図 1 に示す非水電解質二次電池を以下のように作製した。

【0036】

上記で得られた正極 5 と負極 6 とをセパレータ 7 を介して重ね、渦巻き状に巻回して電極体 4 を作製した。電極体 4 の上部および下部にそれぞれ絶縁リング 8 を配した。正極 5 は正極リード板 5a を介して封口板 2 に、負極 6 は負極リード板 6a を介して電池ケース (負極缶) 1 の底部に、それぞれ接続した。そして、この電極体 4 を電池ケース 1 内に収納し、非水電解液を注液した。非水電解液には、 LiPF_6 を 1 mol / l 含むエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒 (体積比 1 : 1) を用いた。

【0037】

そして、絶縁パッキング 3 を配した後、封口板 2 により閉蓋し、封口処理して、直径 18 mm、高さ 65 mm の円筒形の密閉型リチウム二次電池 A1 ~ A12 (実施例 1 ~ 12 の負極活物質を用いた電池)、および X1 ~ X9 (比較例 1 ~ 9 の負極活物質を用いた電池) を組み立てた。なお、非水電解質二次電池の組み立ては、露点が -50°C 以下に調節された乾燥空気の雰囲気下で行った。

【0038】

[評価]

① サイクル寿命試験

20°Cの環境下にて、充電電流値0.6Aで電池電圧が4.2Vに達するまで充電した後、放電電流値0.4Aで電池電圧が2.5Vに達するまで放電するサイクルを繰り返し行った。そして、このときの1サイクル目の放電容量C1および100サイクル目の放電容量C2を調べた。放電容量C1に対する放電容量C2の比率P(%)を下記に示す式により算出し、各電池のサイクル寿命特性を評価した。なお、P値が85%以上のとき、サイクル寿命特性が良好であると判断した。

$$P(\%) = (C2 / C1) \times 100$$

【0039】

②酸化ケイ素の定性および厚さの測定

酸化ケイ素の定性には、理学電機工業製XPS-7000を用い、X線源にはAl-K α を使用した。電圧10kV、電流10mAの条件で、測定元素をSi2pとし、114~94eVの範囲で、0.08eVのステップで、ナロースキャンした。

【0040】

また、酸化ケイ素の厚さを以下のように測定した。

Arイオンによるエッチングを行い、酸化ケイ素のピークが現れ始めたときのエッチングの深さと、そのピークが消えたときのエッチング深さとの差を、酸化ケイ素の厚さとした。エッチング条件は、加速電圧500V、エッチング角度90°、イオン電流密度160 μ A/cm²とし、エッチングレートはSiO₂換算で0.5~5nm/分の範囲で行った。なお、最小のエッチング深さは、0.2nmである。

【0041】

③電池抵抗の測定

交流インピーダンス法を用い、周波数1kHz時の電池の内部抵抗を測定した。測定は、1サイクル目と100サイクル目の放電後に行った。

【0042】

④高温保存試験

上記の充放電を5サイクル繰り返し、5サイクル目の放電容量C3を求めた。

そして、6 サイクル目の充電後に、電池を 8 0 ℃の恒温器中に 3 日間保存した。
保存後、2 0 ℃の環境下で 0 . 4 A で 2 . 5 V まで放電して、放電容量 C 4 を求めた。5 サイクル目の放電容量 C 3 に対する放電容量 C 4 の比率 Q (%) を下記に示す式により算出して、電池の高温保存特性を評価した。なお、Q の値が 8 5 % 以上のとき、高温保存特性が良好であると判断した。

$$Q (\%) = (C 4 / C 3) \times 1 0 0$$

上記の各試験の評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 3 】

【表 1】

	電池 番号	材料組成	酸化ケイ素 または酸化 スズの厚さ (nm)	放電容量 C1 (mAh)	放電容量 C2 (mAh)	比率P (%)	放電容量 C3 (mAh)	放電容量 C4 (mAh)	比率Q (%)	電池抵抗(mΩ)	
										1サイクル	100サイクル
実施例 1	A1	TiSi ₃	100	2780	2634	94.7	2773	2487	99.7	40	43
実施例 2	A2	TiSi ₃	1000	2755	2576	93.5	2746	2526	92.0	43	47
実施例 3	A3	TiSi ₃	0.2	2793	2655	95.1	2786	2432	87.3	36	40
実施例 4	A4	Ti ₂ Sn ₃	100	2770	2619	94.5	2762	2472	89.5	41	44
実施例 5	A5	Ti ₂ Sn ₃	1000	2745	2561	93.3	2736	2511	91.8	44	48
実施例 6	A6	Ti ₂ Sn ₃	0.2	2783	2640	94.9	2776	2417	87.1	37	41
実施例 7	A7	Si	100	2926	2508	85.7	2905	2500	86.1	42	45
実施例 8	A8	Si	1000	2910	2488	85.5	2889	2510	86.9	45	49
実施例 9	A9	Si	0.2	2942	2530	86.0	2921	2486	85.1	38	42
実施例 10	A10	Sn	100	2916	2493	85.5	2895	2485	85.8	43	46
実施例 11	A11	Sn	1000	2900	2473	85.3	2879	2495	86.7	46	50
実施例 12	A12	Sn	0.2	2932	2515	85.8	2911	2475	85.0	39	43
比較例 1	X1	TiSi ₃	1100	2711	1340	49.4	2642	2440	92.3	80	125
比較例 2	X2	TiSi ₃	0.2 未満	2805	2682	95.6	2799	1500	53.6	35	40
比較例 3	X3	Ti ₂ Sn ₃	1100	2701	1325	49.1	2632	2425	92.1	82	127
比較例 4	X4	Ti ₂ Sn ₃	0.2 未満	2795	2667	95.4	2789	1485	53.3	37	42
比較例 5	X5	Si	1100	2895	1261	43.2	2813	2477	88.1	85	130
比較例 6	X6	Si	0.2 未満	2950	2614	88.6	2933	1453	49.5	37	41
比較例 7	X7	Sn	1100	2890	1243	43.0	2808	2466	87.8	86	131
比較例 8	X8	Sn	0.2 未満	2940	2603	88.5	2923	1429	48.9	38	42
比較例 9	X9	黒鉛	-	2000	1870	93.5	1994	1800	90.3	40	43

【0044】

表1に示すように、実施例1～12の負極活物質を用いた電池A1～A12は、比較例9の電池X9に比べて、高容量であり、かつサイクル寿命特性および高温保存特性が同程度に優れていることがわかった。

負極活物質としての合金粉末表面の酸化ケイ素または酸化スズの厚さは、実施例1、4、7および10では100nm、実施例2、5、8および11では1000nm、実施例3、6、9および12では0.2nmであった。

【0045】

また、それらの負極活物質を用いた電池A1～A12の比率Pは85.3～95.1%であり、いずれの電池もサイクル寿命特性が良好であることがわかった。同時に、比率Qは85.0～92.0%であり、いずれの電池も高温保存特性が良好であることがわかった。

【0046】

1サイクル目の電池抵抗は36～46mΩと高くなく、また、100サイクル目における電池抵抗の増大は3～4mΩとほとんど変化していなかった。これにより、酸化ケイ素または酸化スズの厚さが1000nm以下のときは、初期の反応抵抗は小さく、充放電の繰り返しにともなう反応抵抗の増大は抑制されることがわかった。その結果、良好なサイクル寿命特性が得られることが示された。

【0047】

一方、比較例1では、合金粉末表面の酸化ケイ素の厚さは1100nmであった。また、比較例1の電池X1における1サイクル目の電池抵抗は80mΩと本発明の実施例1～12における電池A1～A12の電池抵抗に比べ大きかった。また、100サイクル目の電池抵抗は125mΩとさらに45mΩ大きくなった。

【0048】

このことから、酸化ケイ素の厚さが1000nmを超えると、その厚さが厚すぎるため反応抵抗が高くなり、電池抵抗が大きくなることがわかった。その結果、比率Pが49.4%となり、サイクル寿命特性は不十分であった。比較例3、5および7の電池X3、5および7でも、比較例1の電池X1と同様の理由で、

サイクル寿命特性は不十分であった。

【0049】

また、比較例2の電池X2では、合金表面の酸化ケイ素は0.2nmのエッチング深さでは定性されず、またそれ以上の深さまでエッチングしても定性されなかった。このことから、その厚さは0.2nm未満、あるいは存在しないと考えられる。従って、酸化ケイ素による反応抵抗はほとんどゼロであり、比率Pが95.6%より良好なサイクル寿命特性が得られた。しかし、比率Qが53.6%より高温保存特性は不十分であった。

【0050】

これは、詳細なメカニズムは分かっていないが、高温状態では、合金表面と電解液との副反応が非常に活性になるが、酸化ケイ素または酸化スズはその副反応を防御すると考えられる。したがって、酸化ケイ素または酸化スズの厚さが薄すぎるまたは存在しないと、その副反応を防御できなくなる。このため、反応抵抗が増大し、放電容量が減少しやすく、高温保存特性が悪くなると考えられる。比較例4、6、および8の電池X4、X6およびX8についても、比較例2と同様の理由で、高温保存特性は不十分なものとなった。

【0051】

《実施例13～34》

Siと、Co、Ni、Cu、Mg、Zr、V、Mo、W、Mn及びFeよりなる群から選択される少なくとも一つを含む元素とを組み合わせる表2に示す合金を実施例1と同様の方法により作製した（実施例13～23）。また、Snと、Co、Ni、Cu、Mg、Zr、V、Mo、W、MnおよびFeよりなる群から選択される少なくとも一つを含む元素とを組み合わせる表2に示す合金を実施例1と同様の方法により作製した（実施例24～34）。

【0052】

上記で得られた各合金粉末を負極活物質として用いた以外は、実施例1と同様の方法により負極をそれぞれ作製した。そして、これらの負極を用いた以外は、実施例1と同様の方法により電池A13～A34をそれぞれ作製した。

電池A13～A34について実施例1の電池A1と同様の評価試験を行った。

その評価結果を表 2 に示す。

【0053】

【表 2】

	電池 番号	材料組成	酸化ケイ素 または酸化 スズの厚さ (nm)	放電容量 C1 (mAh)	放電容量 C2 (mAh)	比率P (%)	放電容量 C3 (mAh)	放電容量 C4 (mAh)	比率Q (%)	電池抵抗(mΩ)	
										1サイクル	100サイクル
実施例 13	A13	CoSi ₃	100	2780	2615	94.1	2772	2480	89.5	41	44
実施例 14	A14	NiSi ₃	100	2771	2609	94.2	2763	2470	89.4	41	44
実施例 15	A15	CuSi	100	2766	2595	93.8	2757	2455	89.0	42	45
実施例 16	A16	MgSi	100	2765	2600	94.0	2757	2461	89.3	41	44
実施例 17	A17	ZrSi ₃	100	2770	2609	94.2	2762	2472	89.5	41	44
実施例 18	A18	VSi ₃	100	2771	2590	93.5	2762	2470	89.4	43	46
実施例 19	A19	MoSi ₃	100	2778	2601	93.6	2769	2470	89.2	43	46
実施例 20	A20	WSi ₃	100	2777	2602	93.7	2768	2469	89.2	42	45
実施例 21	A21	MnSi ₃	100	2772	2603	93.9	2764	2468	89.3	42	45
実施例 22	A22	FeSi ₃	100	2773	2600	93.8	2764	2465	89.2	42	45
実施例 23	A23	Co _{0.5} Ni _{0.5} Si ₃	100	2772	2608	94.1	2764	2475	89.6	41	44
実施例 24	A24	CoSn ₃	100	2770	2605	94.0	2762	2465	89.3	42	45
実施例 25	A25	NiSn ₃	100	2761	2599	94.1	2753	2455	89.2	42	45
実施例 26	A26	Cu ₂ Sn ₃	100	2755	2585	93.8	2747	2440	88.8	43	46
実施例 27	A27	MgSn	100	2755	2590	94.0	2747	2449	89.2	42	45
実施例 28	A28	ZrSn ₃	100	2760	2599	94.2	2752	2457	89.3	42	45
実施例 29	A29	VSn ₃	100	2761	2580	93.4	2752	2455	89.2	44	47
実施例 30	A30	MoSn ₃	100	2768	2591	93.6	2759	2454	88.9	44	47
実施例 31	A31	WSn ₃	100	2767	2592	93.7	2758	2453	88.9	43	46
実施例 32	A32	MnSn ₃	100	2762	2593	93.9	2754	2455	89.2	43	46
実施例 33	A33	FeSn ₃	100	2763	2590	93.7	2754	2450	89.0	43	46
実施例 34	A34	Co _{0.5} Ni _{0.5} Sn ₃	100	2762	2598	94.1	2754	2460	89.3	42	45

【0054】

表2に示すように、電池A13～A34は、比較例9の電池X9に比べて高容量であり、かつサイクル寿命特性および高温保存特性が同程度に優れていることがわかった。

表2に示すように、電池A13～A34の比率Pは93.4～94.2%であり、いずれの電池もサイクル寿命特性が良好であることがわかった。同時に、比率Qは88.8～89.6%であり、いずれの電池も高温保存特性が良好であることがわかった。これらの電池における、合金粉末表面の酸化ケイ素または酸化スズの厚さは、いずれも0.2～1000nmであった。

【0055】

《実施例35～38》

表3に示す組成からなる合金を以下の方法により作製した。

まず、所定の元素を塊状あるいは板状、あるいは粒状のまま任意の比率で混合し、Ar雰囲気中で高周波溶解法により熔融させた後、Ar雰囲気中でガスアトマイズ法により冷却して、負極活物質としての球状合金粉末を作製した。これらの合金を45ミクロンメッシュの篩に通すことにより平均粒径 $28\mu\text{m}$ の粒子からなる合金粉末を得た。そして、これらの合金粉末について、実施例1と同様の方法により熱処理を行った。

【0056】

得られた合金粉末について広角X線回折測定したところ、実施例35ではSi相とTiSi₂相からなる2相が、実施例36ではSn相とTi₆Sn₅相からなる2相がそれぞれ確認された。

【0057】

上記で得られた各合金粉末を負極活物質として用いた以外は、実施例1と同様の方法により負極をそれぞれ作製した。そして、これらの負極を用いた以外は、実施例1と同様の方法により電池A35～A38をそれぞれ作製した。

これらの電池について実施例1の電池A1と同様の評価試験を行った。

その評価結果を表3に示す。

【0058】

【表 3】

	電池 番号	材料組成	相	酸化ケイ素 または酸化 スズの厚さ (nm)	放電容量 C1 (mAh)	放電容量 C2 (mAh)	比率P (%)	放電容量 C3 (mAh)	放電容量 C4 (mAh)	比率Q (%)	電池抵抗 (mΩ)	
											1サイクル	100サイクル
実施例 35	A35	TiSi ₃	Si+TiSi ₂	100	2780	2655	95.5	2774	2488	89.7	40	43
実施例 36	A36	Ti ₂ Sn ₃	Sn+Ti ₆ Sn ₅	100	2770	2643	95.4	2764	2473	89.5	41	44
実施例 37	A37	TiSi ₂	TiSi ₂	100	2605	2381	91.4	2594	2325	89.6	40	43
実施例 38	A38	Ti ₆ Sn ₅	Ti ₆ Sn ₅	100	2600	2377	91.4	2589	2319	89.6	41	44

【0059】

表3に示すように、実施例37、38の単相からなる合金を負極活物質に用いた電池A37、A38では、優れたサイクル寿命特性および高温保存特性が得られた。実施例35、36の2相からなる合金を負極活物質に用いた電池A35、A36では、A37、A38と比べてさらに優れたサイクル寿命特性および高温保存特性が得られた。

【0060】

《実施例39～45》

Si薄膜を以下に示す種々の方法を用いて作製した。

真空蒸着法では、Siの塊を約0.00003 Torrの真空中で、電子ビームにて蒸発させ、電解銅箔上にSi薄膜を形成した（実施例39）。

【0061】

また、化学的気相成長法（CVD法）では、原料ガスとしてシランを用い、キャリアガスとして水素を用いた。そして、真空度を0.3 Torrとし、ヒーターで電解銅箔を200℃に加熱しながら、電解銅箔上にSi薄膜を形成した（実施例40）。

【0062】

また、スパッタ法では、高周波電力を200W、真空度を0.1 Torrとし、電解銅箔上にSi薄膜を形成した（実施例41）。

上記で得られた各Si薄膜について、体積比が0.5：99.5の酸素とArの雰囲気中で、200℃にて1時間熱処理を行った。

【0063】

TiSi₂合金薄膜を以下に示す真空蒸着法により作製した（実施例43）。

SiとTiの塊を約0.00003 Torrの真空中で、電子ビームにて蒸発させ、電解銅箔上にTiSi₂合金薄膜を形成した。この合金薄膜について、体積比が0.5：99.5の酸素とArの雰囲気中で、200℃にて1時間熱処理を行った。

【0064】

Sn薄膜を以下に示す無電解めっき法により作製した（実施例42）。

めっき用の液組成としては、 0.1 mol/l の H_2SO_4 水溶液に SnSO_4 を 0.1 mol/l 溶解したものをを用いた。このめっき液 100 ml に電解銅箔を浸漬した。浴温度は 40°C とし、浸漬時間は 15 分間とした。

そして、この Sn 薄膜について、体積比が $0.5:99.5$ の酸素と Ar の雰囲気中で、 200°C にて 1 時間熱処理を行った。

【0065】

Co-Sn 合金薄膜を以下に示す無電解めっき法により作製した（実施例44）。

めっき用の液組成としては、 0.1 mol/l の H_2SO_4 水溶液に SnSO_4 と CoSO_4 をそれぞれ 0.1 mol/l 溶解したものをを用いた。このめっき液 100 ml に電解銅箔を浸漬した。浴温度は 40°C とし、浸漬時間は 15 分間とした。

そして、この合金薄膜について、体積比が $0.5:99.5$ の酸素と Ar の雰囲気中で、 200°C にて 1 時間熱処理を行った。

【0066】

結晶質 Si 相からなる薄膜を以下の方法により作製した（実施例45）。

実施例40と同様の方法により Si 薄膜を作製した。この Si 薄膜について、体積比が $0.5:99.5$ の酸素と Ar の雰囲気中で、 700°C にて 1 時間熱処理を行った。なお、この薄膜は、広角X線回折測定により、 Si に帰属する回折角にピークが存在し、結晶質 Si であることが確認された。

【0067】

上記で得られた各薄膜状の負極活物質をそれぞれ負極として用いた。そして、これらの負極を用いた以外は、実施例1と同様の方法により電池A39～A45をそれぞれ作製した。

これらの電池について実施例1の電池A1と同様の評価試験を行った。

その評価結果を表4に示す。

【0068】

【表4】

	電池 番号	材料組成	酸化ケイ素 または酸化 スズの厚さ (nm)	放電容量 C1 (mAh)	放電容量 C2 (mAh)	比率P (%)	放電容量 C3 (mAh)	放電容量 C4 (mAh)	比率Q (%)	電池抵抗(m Ω)	
										1サイクル	100サイクル
実施例 39	A39	Si	100	2930	2670	91.1	2917	2585	88.6	42	45
実施例 40	A40	Si	100	2932	2667	91.0	2919	2578	88.3	42	45
実施例 41	A41	Si	100	2935	2672	91.0	2922	2590	88.6	42	45
実施例 42	A42	Sn	100	2950	2521	85.5	2929	2506	85.6	43	46
実施例 43	A43	TiSi ₂	100	2600	2390	91.9	2590	2321	89.6	40	43
実施例 44	A44	CoSn	100	2450	2214	90.4	2438	2192	89.9	41	44
実施例 45	A45	Si	100	2930	2530	86.3	2910	2545	87.5	42	45

【0069】

表4に示すように、実施例39～45の電池A39～A45は、比較例9の電池X9に比べて高容量であり、かつ同程度の優れたサイクル寿命特性および高温保存特性が得られた。

表4に示すように、電池A39～A45の比率Pは85.5～91.9%であり、いずれの電池もサイクル寿命特性が良好であった。同時に、比率Qは85.6～89.9%であり、いずれの電池も高温保存特性が良好であった。

【0070】

また、実施例40のSi薄膜は、広角X線回折測定により、Siに帰属する回折角にピークが存在せず、非晶質Si相からなることが確認された。そこで、この薄膜と実施例45の結晶質Si相からなる薄膜とを比較すると、表4に示すように、実施例40の電池A40の比率Pは91.0%であり、実施例45の電池A45の比率P(86.3%)に比べ、優れたサイクル寿命特性が得られた。

これは、非晶質Si相は結晶質Si相に比べ、充放電の繰り返しにともなう微粉化を抑制する効果が大きいためであると考えられる。

【0071】

なお、上記実施例では銅箔として電解銅箔を用いたが、これに限定されない。本発明に用いられる銅箔は、圧延銅箔でもよい。また銅箔表面は平滑ではなく、凹凸が付いていてもよい。

また、上記実施例では正極として LiCoO_2 を用いたが、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 などをはじめとする充放電に対して可逆性を有する正極と組み合わせた場合でも同様の効果がある。

【0072】

さらに、上記実施例では円筒型電池を用いたが、本発明はこの構造に限定されるものではなく、コイン型、角型、扁平型などの形状の二次電池においても、同様の効果がある。

【0073】

【発明の効果】

以上のように本発明によれば、リチウムの吸蔵量が大きく、反応抵抗の小さい

非水電解質二次電池用負極活物質を提供することができる。また、この負極活物質を用いることにより、高容量を有し、かつサイクル寿命特性および高温保存特性に優れた非水電解質二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の実施例における円筒型電池の概略縦断面図である。

【符号の説明】

- 1 電池ケース
- 2 封口板
- 3 絶縁パッキング
- 4 電極体
- 5 正極
- 6 負極
- 7 セパレータ
- 5 a 正極リード板
- 6 a 負極リード板
- 8 絶縁リング

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 リチウムの吸蔵量が大きく、反応抵抗の小さい非水電解質二次電池用負極活物質を提供する。

【解決手段】 リチウムの吸蔵・放出が可能な非水電解質二次電池用負極活物質が、Si、Sn、Siを含む合金、およびSnを含む合金よりなる群より選択される少なくとも一種で構成された内層と、前記内層上に形成された酸化ケイ素または酸化スズからなる厚さ0.2～1000nmの表面層とを有する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 9 9 5 2 3
受付番号	5 0 3 0 0 5 5 2 3 2 9
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 5 年 4 月 3 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 4月 2日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 9 9 5 2 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 8 2 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名

松下電器産業株式会社